

05,09

## Магнитная и естественная оптическая активность $f-f$ -переходов в мультиферроике $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$

© А.В. Малаховский, А.Л. Сухачёв, А.А. Леонтьев, В.Л. Темеров

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,  
Красноярск, Россия

E-mail: malakha@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 13 октября 2015 г.)

Измерены спектры поглощения, магнитного кругового дихроизма и естественного кругового дихроизма  $f-f$ -переходов  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ ,  $^2H_{9/2} + ^4F_{5/2}$ ,  $^4S_{3/2} + ^4F_{7/2}$ ,  $^2G_{7/2} + ^4G_{5/2}$ ,  $^2K_{13/2} + ^4G_{7/2}$  и  $^4G_{9/2}$  в ионе  $\text{Nd}^{3+}$  в кристалле  $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  в зависимости от температуры в интервале 90–300 К. Получены температурные зависимости магнитооптической активности (МОА) и естественной оптической активности (ЕОА) переходов. Обнаружено, что в отличие от разрешенных переходов температурное изменение МОА  $f-f$ -переходов не следует закону Кюри–Вейсса, а ЕОА зависит от температуры. ЕОА некоторых переходов меняют знак при изменении температуры. Эти явления объяснены наличием трех вкладов в разрешение  $f-f$ -переходов, которые приводят к трем вкладам в МОА и ЕОА с различными знаками. Предсказан теоретически и подтвержден экспериментально диапазон изменения величины МОА  $f-f$ -переходов в ионе  $\text{Nd}^{3+}$ .

Работа поддержана грантом Президента Российской Федерации № НШ-2886.2014.2 и грантом РФФИ № 16-02-00273.

### 1. Введение

Известно довольно много работ, посвященных изучению магнитного кругового дихроизма (МКД) запрещенных по четности  $f-f$ -переходов (см., например, [1–7]), в том числе в соединениях неодима [2,3,6]. В большинстве этих работ МКД измерялся только при одной или нескольких температурах, а анализ был посвящен разложению МКД на парамагнитную и диамагнитную части. В наших работах (например, [8–12]) впервые были исследованы температурные зависимости интегральной парамагнитной магнитооптической активности (МОА)  $f-f$ -переходов и теоретически проанализировано происхождение полученных результатов. В частности, было показано, что особенности поведения и величина МОА  $f-f$ -переходов непосредственно связаны с природой разрешения этих переходов. Настоящая работа посвящена исследованиям такого же типа в кристалле  $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Были также изучены температурные зависимости интегральной естественной оптической активности (ЕОА)  $f-f$ -переходов в этом кристалле. Измерения ЕОА  $f-f$ -переходов более редки, чем измерения МОА (см., например, работы [13–18] и ссылки в них), а температурные зависимости ЕОА  $f-f$ -переходов впервые были измерены в нашей работе, посвященной кристаллу  $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$  [8]. ЕОА в отличие от МОА более чувствительна к локальным искажениям в возбужденных состояниях  $4f$ -иона.

Кристалл  $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ , так же как чисто неодимовый и гадолиниевый ферробораты, является мультиферроиком [19], т.е. он обладает взаимозависимыми магнитной и электрической поляризациями. Магнитные свойства кристалла  $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  были изучены в работе [20]. Ниже  $T_N = 32$  К кристалл становится

легкоплоскостным антиферромагнетиком и остается таковым по крайней мере до 2 К. В парамагнитной области он характеризуется двумя параметрами Вейсса: вдоль оси третьего порядка  $\theta_C = -45$  К и в базисной плоскости  $\theta_{ab} = -70$  К. При комнатной температуре кристалл  $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  имеет структуру хангита с тригональной пространственной симметрией  $R32 (D_3^7)$  и параметрами элементарной ячейки:  $a = 9.557(7)$  Å и  $c = 7.62(1)$  Å. Структурный фазовый переход не обнаруживается вплоть до 2 К [20]. Элементарная ячейка содержит три формульные единицы. Редкоземельные ионы находятся в центрах тригональных призм  $\text{RO}_6$  (локальная симметрия  $D_3$ ). Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  занимают  $C_3$ -позиции в октаэдрическом окружении ионов кислорода. Эти октаэдры образуют геликоидальные цепочки вдоль оси  $C_3$ .

Спектроскопические параметры Джадда–Офельта кристалла  $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  были определены в [21], а в работах [22,23] изучены правила отбора для  $f-f$ -переходов и локальные свойства в возбужденных  $4f$ -электронных состояниях в магнитно-упорядоченном состоянии кристалла.

### 2. Эксперимент

Монокристаллы  $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  были выращены из раствора-расплава на основе  $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  по методике, описанной в [24]. Образцы были вырезаны перпендикулярно оси  $C_3$  кристалла. Спектры поглощения получены на автоматизированном двулучевом спектрофотометре на основе монохроматора МДР-2.

Круговой дихроизм измерялся методом модуляции круговой поляризации света с помощью пьезоэлектрического модулятора [23]. МКД получался как полуразность

круговых дихроизмов в противоположных магнитных полях, а естественный круговой дихроизм (ЕКД) — как полусумма этих величин. Измерения проводились в поле 5 кОе. Чувствительность дихрографа кругового дихроизма составляла  $\sim 10^{-4}$ . Спектры поглощения и кругового дихроизма измерялись при  $\alpha$ -поляризации света, т.е. при распространении света вдоль тригональной оси  $C_3$  кристалла. Оптическая ширина щели при всех измерениях была равна 0.2 нм в области 450–600 нм и 0.4 нм в области 600–1000 нм. Образец находился в азотном газовом проточном криостате. Температура поддерживалась с точностью  $\sim 1$  К в области 90–293 К.

### 3. Результаты и обсуждение

Спектр поглощения кристалла  $Nd_{0.5}Gd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$  состоит из узких полос, соответствующих  $f-f$ -переходам в ионе  $Nd^{3+}$ , и из широких полос, вызванных  $d-d$ -переходами в ионе  $Fe^{3+}$  [23]. Спектры поглощения, МКД и ЕКД были измерены в интервале частот 10 000–22 000  $cm^{-1}$ . С высокоэнергетической стороны они ограничены сильными переходами с переносом заряда Fe–Fe (переходы Мотта–Хаббарда) [25]. Спектры  $d-d$ -переходов были аппроксимированы гауссовыми кривыми и вычитались из полных спектров. Спектры кругового дихроизма, обусловленные  $d-d$ -переходами, не наблюдались. Спектры поглощения, МКД и ЕКД всех исследованных  $f-f$ -переходов:  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$  (R),  ${}^2H_{9/2} + {}^4F_{5/2}$  (S),  ${}^4S_{3/2} + {}^4F_{7/2}$  (A),  ${}^2G_{7/2} + {}^4G_{5/2}$  (D),  ${}^2K_{13/2} + {}^4G_{7/2}$  (E) и  ${}^4G_{9/2}$  (F) — при комнатной температуре представлены на рис. 1–5. Температурные зависимости интегральных интенсивностей полос поглощения продемонстрированы на рис. 6. В работе [23] было показано, что  $f-f$ -поглощение в кристалле имеет электродипольный характер.

МКД зеемановского дублета описывается соотношением [9]

$$\Delta k = k_m c \varphi(\omega, \omega_0) + k_m \Delta \omega_0 \partial \varphi(\omega, \omega_0) / \partial \omega_0. \quad (1)$$

Первый член в (1) — это парамагнитный МКД, а второй — диамагнитный МКД,  $k_m = k_{m+} + k_{m-}$  — амплитуда линии, не расщепленной магнитным полем,  $c = (k_{m+} - k_{m-}) / k_m$  — парамагнитная МОА перехода,  $\Delta \omega_0$  — зеемановское расщепление линии,  $\varphi(\omega, \omega_0)$  — формфункция линии поглощения. Для состояний с полцелым моментом парамагнитным членом смешивания (B-член) можно пренебречь. Из сравнения экспериментальных спектров на рис. 1–5 с формулой (1) очевидно, что тонкая структура спектров обусловлена диамагнитным эффектом, но нас сейчас интересует интегральный парамагнитный эффект. При интегрировании (1) как для одной линии поглощения, так и для полосы, состоящей из нескольких линий, диамагнитный эффект дает нуль;

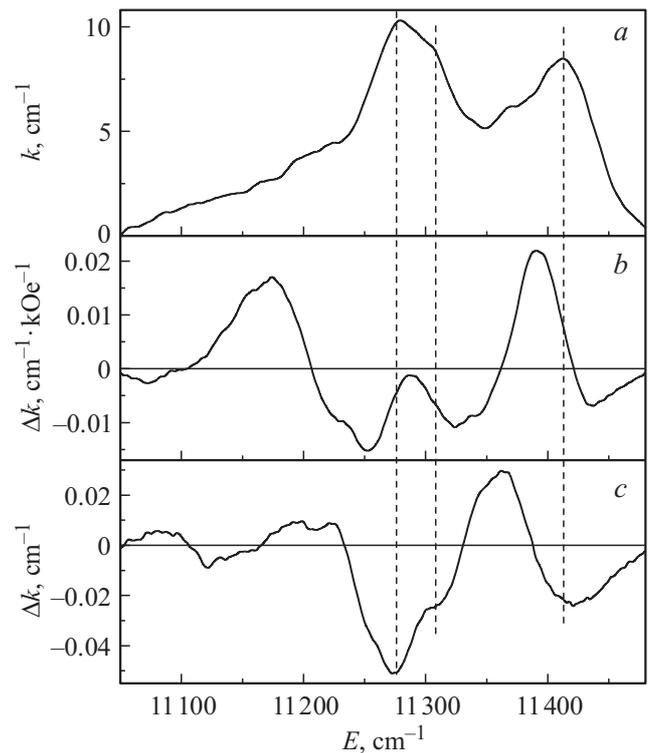


Рис. 1. Спектры поглощения (a), МКД (b) и ЕКД (c) перехода  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$  (R-полоса) при комнатной температуре.

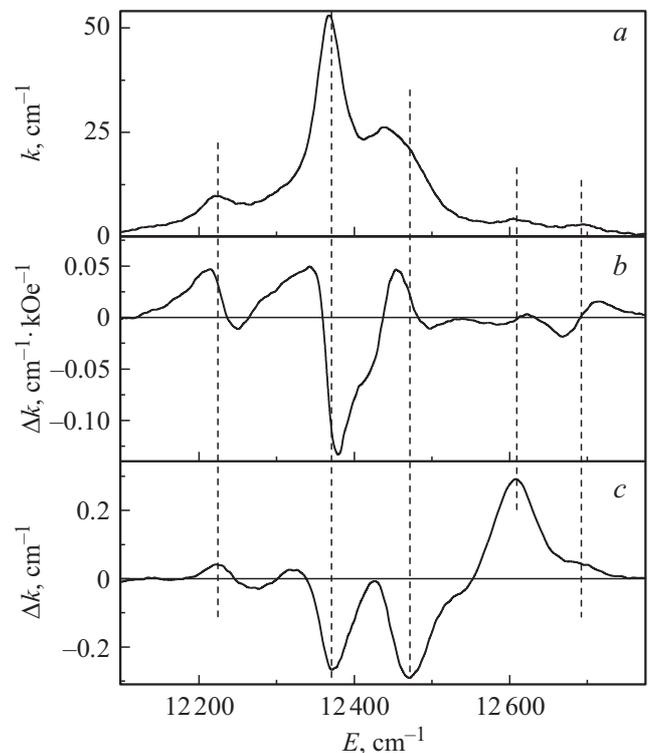
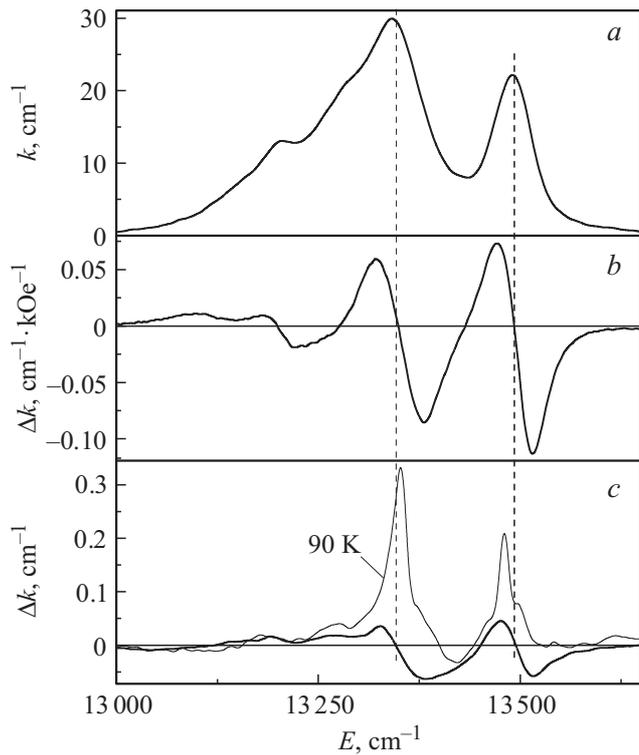
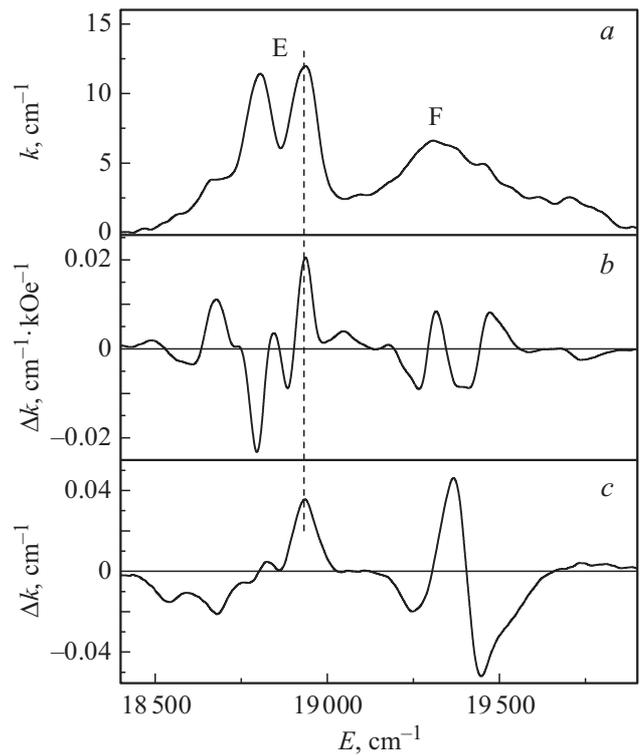


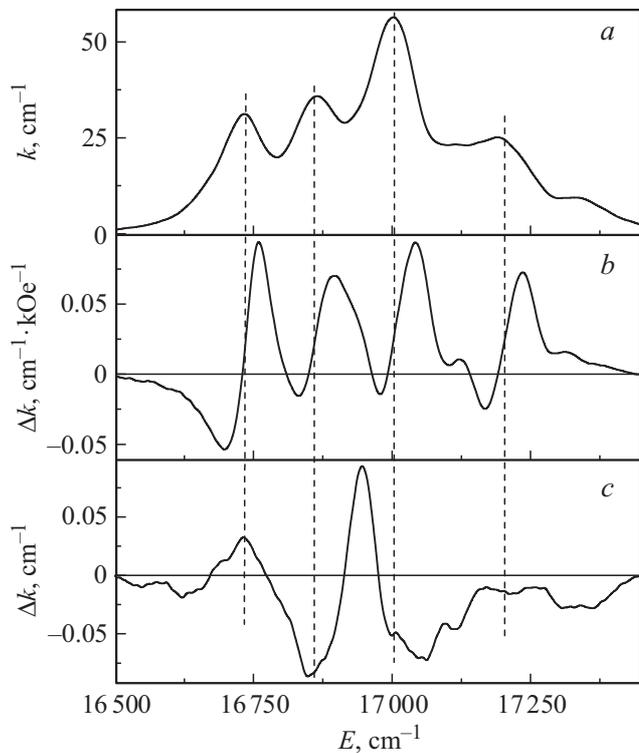
Рис. 2. Спектры поглощения (a), МКД (b) и ЕКД (c) перехода  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{9/2} + {}^4F_{5/2}$  (S-полоса) при комнатной температуре.



**Рис. 3.** Спектры поглощения (a), МКД (b) и ЕКД (c) перехода  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4S_{3/2} + {}^4F_{7/2}$  (А-полоса) при комнатной температуре. Для ЕКД приведен также спектр ЕКД при 90 К.



**Рис. 5.** Спектры поглощения (a), МКД (b) и ЕКД (c) переходов  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2K_{13/2} + {}^4G_{7/2}$  и  ${}^4G_{9/2}$  (Е- и F-полосы) при комнатной температуре.



**Рис. 4.** Спектры поглощения (a), МКД (b) и ЕКД (c) перехода  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{7/2} + {}^4G_{5/2}$  (D-полоса) при комнатной температуре.

таким образом, для интегральной МОА можно записать

$$c = \frac{\langle \Delta k(\omega) \rangle_0}{\langle k(\omega) \rangle_0} = C \frac{\mu_B H}{k_B(T - \theta)}. \quad (2)$$

Здесь учтено, что, согласно Ван-Флеку и Хеббу [26], МОА должна быть пропорциональна парамагнитной восприимчивости и что восприимчивость следует закону Кюри–Вейсса в рассматриваемом интервале температур. Если это так, то безразмерный параметр  $C$  должен не зависеть от температуры. Соотношение (2) было экспериментально подтверждено с помощью эффекта Фарадея, который в области прозрачности вещества обусловлен разрешенными переходами в ультрафиолетовой области спектра. Задача настоящей работы — проверить, как обстоит дело с запрещенными  $f-f$ -переходами.

Парамагнитная восприимчивость  $Nd_{0.5}Gd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$  следует закону Кюри–Вейсса в исследуемой области температур с параметром Вейсса вдоль оси  $C_3$   $\theta_C = -45$  К. Из спектров поглощения и МКД (рис. 1–5) и с помощью соотношений (2) были найдены параметры  $C$  (см. рис. 7 и таблицу). Они оказались зависящими от температуры. Происхождение этого явления было ранее детально объяснено нами в работах [9,12]. Изложим кратко только основные представления.

Запрещенные по четности  $f-f$ -переходы частично разрешаются благодаря примешиванию состояний противоположной четности нечетными компонентами кри-

МОА (С) и ЕОА (А) переходов при комнатной температуре

Обозначение	Переход	$\lambda, \text{nm}$	$E, \text{cm}^{-1}$	$C$ (эксперимент)	$A, 10^{-4}$ (эксперимент)
R	$^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$	880	11400	+2.62	-27
S	$^4I_{9/2} \rightarrow ^2H_{9/2} + ^4F_{5/2}$	800	12400	+0.22	-7.7
A	$^4I_{9/2} \rightarrow ^4S_{3/2} + ^4F_{7/2}$	750	13500	-1.94	-5.3
D	$^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2} + ^4G_{5/2}$	590	16800	+2.2	-10.7
E	$^4I_{9/2} \rightarrow ^2K_{13/2} + ^4G_{7/2}$	530	18900	+0.95	-3.6
F	$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{9/2}$	515	19500	-1.13	-15.5

сталлического поля (как статическими, так и динамическими). Предположим, что высокоэнергетические состояния противоположной четности  $J'_F$  примешиваются только к возбужденному  $4f$ -состоянию ( $J_F$ ), так как они к нему ближе. В таком случае переход будет частично разрешен, если примешиваемое состояние  $J'_F$  удовлетворяет также правилу отбора по полному моменту

$$|J'_F - J_I| \leq 1, \tag{3}$$

где  $J_I$  — полный момент основного состояния. Таким образом,  $f-f$ -переходы из основного состояния

( $^4I_{9/2}$  для ионов  $\text{Nd}^{3+}$ ) с  $J = 9/2$  становятся частично разрешенными благодаря примешиванию состояний с  $J = 7/2, 9/2$  и  $11/2$ . Разрешенные переходы из основного состояния в эти примеси определяют не только интенсивность поглощения, но и МОА перехода. Эта задача была решена в [9,12] в приближении свободного атома. Такое приближение справедливо при большой заселенности всех компонент расщепления основного состояния кристаллическим полем. Поэтому в таблице МОА переходов приведены при максимальной температуре. Теоретически были получены следующие результаты:

для перехода  $J \rightarrow (J - 1)$   $C = -g(J + 1)/2 = -2,$

для перехода  $J \rightarrow J$   $C = -g/2 = -0.36,$

для перехода  $J \rightarrow (J + 1)$   $C = +gJ/2 = +1.64. \tag{4}$

Здесь  $g$  — параметр Ланде основного состояния. Из таблицы видно, что МОА исследованных  $f-f$ -переходов находится приблизительно в пределах теоретически возможных значений (4). Сравнивая экспериментальные МОА (см. таблицу) с теоретическими, можно оценить, примешивание какого состояния обеспечивает разрешение перехода. В частности, МОА переходов R и D определяются примешиванием состояния с  $J = 11/2$ . Если параметр  $C$  при комнатной температуре по абсолютной величине меньше максимально возможного, то это означает, что присутствуют по крайней мере два из вкладов (4) в МОА.

Теория Джадда–Офельта, описывающая разрешение  $f-f$ -переходов, дает для этих переходов правило отбора [27]

$$|J_F - J'_F| \leq \lambda. \tag{5}$$

Здесь  $\lambda = 2, 4$  и  $6$  для  $4f$ -оболочки. Все рассматриваемые переходы удовлетворяют этому условию. Из (3) и (5) получаем, что примешиваемые состояния должны удовлетворять условию

$$|J_F - J'_F| \leq \lambda - 1. \tag{6}$$

Нетрудно проверить, что все рассматриваемые переходы могут разрешаться всеми тремя примесями к возбужденному состоянию.

Расщепление  $4f$ -состояний кристаллическим полем довольно велико. В частности, расщепление основного

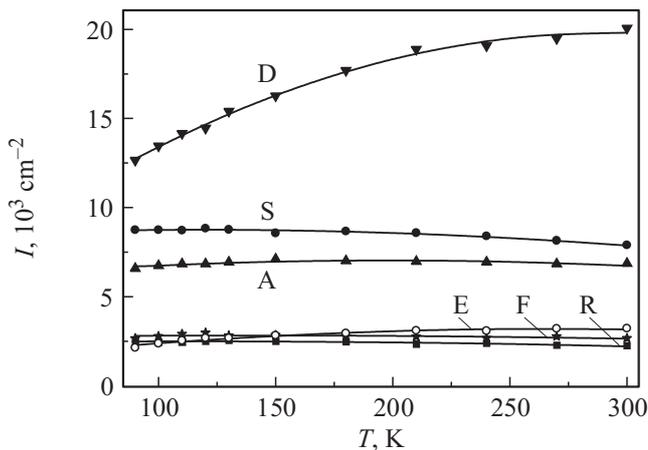


Рис. 6. Температурные зависимости интенсивностей полос поглощения.

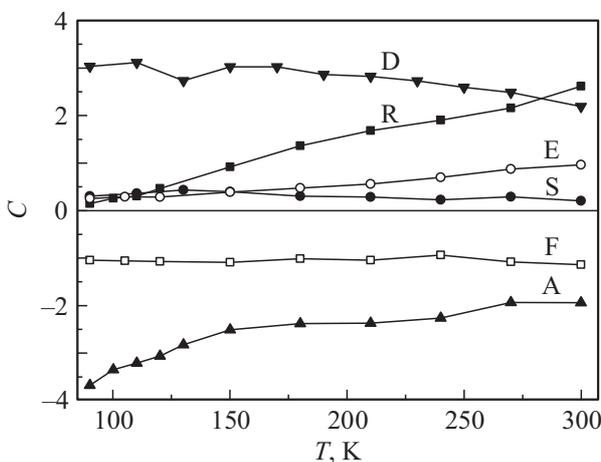


Рис. 7. Температурные зависимости МОА полос поглощения.

состояния иона  $Nd^{3+}$  в  $NdFe_3(BO_3)_4$  равно  $322\text{ cm}^{-1}$  ( $463\text{ K}$ ) [28]. При изменении температуры существенно изменяется заселенность компонент расщепления основного состояния. Это может приводить к изменению соотношения трех вкладов (4) в МОА и соответственно к отклонению температурной зависимости МОА от закона Кюри–Вейсса, а параметра  $C$  от константы, что и наблюдается в эксперименте (рис. 7).

Особо следует обратить внимание на увеличение при понижении температуры абсолютной величины параметра  $C$ , которое существенно превосходит его теоретические значения (4) (полосы A и D на рис. 7). Известно, что в одноосных кристаллах электронные состояния атома расщепляются в первом приближении в соответствии с абсолютной величиной  $M_J$ , так же как это происходит в однородном электрическом поле. В работе [9] было показано, что МОА перехода из состояния  $M_J = J$ , заселенность которого увеличивается при понижении температуры, в 2 раза больше величин (4).

Симметрия кристалла  $Nd_{0.5}Gd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$  не имеет центра инверсии, поэтому в нем может существовать ЕКД. Действительно, ЕКД был обнаружен и измерен. Наличие ЕКД свидетельствует также о том, что количество противоположных инверсных двойников не одинаково. Спектры ЕКД представлены на рис. 1–5. В соответствии с соотношением (1) спектры МКД обусловлены расщеплением линий поглощения в магнитном поле и качественно повторяют производную от спектров поглощения (рис. 1–5). Спектры же ЕКД качественно повторяют спектры поглощения, которые характеризуют расщепление  $4f$ -состояний кристаллическим полем. Однако ЕКД может иметь разные знаки и поэтому может быть чувствителен к малым расщеплениям в кристаллическом поле. Пример такой ситуации приведен на рис. 3. Спектр ЕКД при комнатной температуре указывает на расщепление линии поглощения в районе  $13\,500\text{ cm}^{-1}$ , которое не видно непосредственно в спектре поглощения. При низких температурах действительно наблюдаются две близкие линии в этой области. Спектр ЕКД при  $90\text{ K}$  (рис. 3) тоже непосредственно проявляет эти линии. Интересно, что сравнение спектров ЕКД при двух температурах демонстрирует изменение знака ЕКД одной из линий при изменении температуры.

Интегральная ЕОА перехода описывается соотношением

$$A = \frac{R_{if}}{D_{if}} \approx \frac{\langle \Delta k \rangle_0}{\langle k \rangle_0}, \quad (7)$$

где  $k$  — коэффициент поглощения, а  $\Delta k$  — ЕКД. Эта величина отличается от используемого в других работах „фактора анизотропии“ коэффициентом 0.25. Интегральные значения ЕКД переходов были найдены из спектров, приведенных на рис. 1–5. Полученные температурные зависимости ЕОА представлены на рис. 8. Из сравнения спектров ЕКД и поглощения (рис. 1–5) и интегральных ЕОА (рис. 8) видно, что ЕОА отдельных линий гораздо больше (приблизительно на порядок) интегральных ЕОА полос вследствие знакопеременности ЕКД.

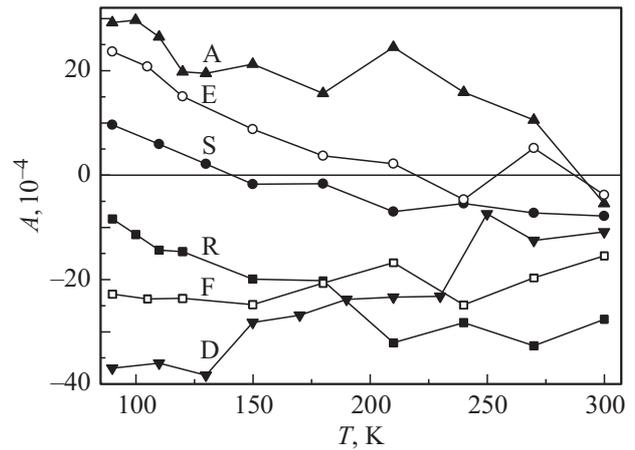


Рис. 8. Температурные зависимости ЕОА полос поглощения.

Согласно [29], сила вращения  $R_{if}$  определяется соотношением

$$R_{if} = \text{Im} [\langle i|\mathbf{d}|f\rangle\langle f|\mathbf{m}|i\rangle], \quad (8)$$

где  $\mathbf{d}$  и  $\mathbf{m}$  — электрический и магнитный дипольные моменты соответственно. Сила диполя  $D_{if} = |\langle i|\mathbf{d}|f\rangle|^2$ , так как рассматриваемые переходы имеют преимущественно электродипольную природу. Однако в соответствии с (8) для существования ЕКД должен отличаться от нуля также и матричный элемент магнитного дипольного момента перехода. Действительно, если учесть перемешивание термов спин-орбитальным взаимодействием в первом приближении теории возмущений и перемешивание состояний одинаковой симметрии кристаллическим полем, все рассматриваемые переходы разрешены в магнитодипольном приближении. ЕОА разрешенных переходов не зависит от температуры. Однако ЕОА запрещенных  $f-f$ -переходов существенно зависит от температуры (рис. 8) вплоть до смены знака. Природа этого явления аналогична описанной выше для МОА  $f-f$ -переходов. Интегральная ЕОА также состоит из трех вкладов, соответствующих трем вкладам в разрешение  $f-f$ -переходов. Однако, к сожалению, теоретические значения этих вкладов неизвестны, да и не могут быть известны, так как вклады в поглощение и МКД рассчитывались в приближении свободного иона, а в свободном ионе ЕКД отсутствует. В то же время из экспериментальных результатов (рис. 8) видно, что эти вклады имеют разные знаки, как и в случае МОА. Интегральные интенсивности  $f-f$ -полос поглощения значительно слабее зависят от температуры, чем МОА и ЕОА (рис. 6–8), так как в поглощение три вклада входят с одинаковыми знаками, а в МОА и ЕОА — с разными. ЕКД в отличие от МКД может существовать только в нецентросимметричных кристаллах. Поэтому более сильное изменение ЕОА с температурой по сравнению с МОА (рис. 7 и 8) может означать локальные нецентросимметричные искажения кристалла в соответствующих возбужденных состояниях. Сильное

изменение ЕОА  $f-f$ -переходов с температурой делает проблематичным анализ геометрии окружения  $4f$ -иона на основе ЕОА  $f-f$ -переходов при одной температуре.

#### 4. Заключение

На основании измеренных спектров поглощения МКД и ЕКД  $f-f$ -переходов в ионе  $\text{Nd}^{3+}$  в кристалле  $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  при различных температурах получены температурные зависимости МОА и ЕОА переходов. Обнаружено, что в отличие от разрешенных переходов изменение МОА  $f-f$ -переходов с температурой не следует закону Кюри–Вейсса, а ЕОА зависит от температуры. Более того, ЕОА некоторых переходов меняет знак при изменении температуры. Эти особенности являются следствием наличия трех вкладов в разрешение  $f-f$ -переходов, которые приводят к трем вкладам в МОА и ЕОА с различными знаками. Теоретическая модель позволила предсказать диапазон изменения величины МОА  $f-f$ -переходов в ионе  $\text{Nd}^{3+}$ , а эксперимент подтвердил эти выводы. Сильное изменение ЕОА  $f-f$ -переходов с температурой делает проблематичным анализ геометрии окружения  $4f$ -иона на основе ЕОА  $f-f$ -переходов при одной температуре.

#### Список литературы

- [1] Y.K. Zhou, S. Emura, S. Hasegawa, H. Asahi. *Phys. Status Solidi C* **8**, 7–8, 2173 (2011).
- [2] C. Bonardi, R.A. Carvalho, H.C. Basso, M.C. Terrile, G.K. Cruz, L.E. Bausa, J. Garcia Sole. *J. Chem. Phys.* **111**, 6042 (1999).
- [3] H. De Leebeeck, K. Binnemans, C. Görrler-Walrand. *J. Alloys Comp.* **291**, 300 (1999).
- [4] I. Couwenberg, C. Gorller-Walrand. *J. Alloys Comp.* **275–277**, 388 (1998).
- [5] K. Binnemans, D. Verboven, C. Gorller-Walrand, J. Lucas, N. Duhamel-Henry, J.L. Adam. *J. Alloys Comp.* **250**, 321 (1997).
- [6] L. Fluyt, E. Hens, H. De Leebeeck, C. Gorller-Walrand, K.U. Leuven. *J. Alloys Comp.* **250**, 316 (1997).
- [7] И.В. Игнатъев, В.В. Овсянкин. *Опт. и спектр.* **76**, 965 (1994).
- [8] A.V. Malakhovskii, A.L. Sukhachev, V.V. Sokolov, T.V. Kutsak, V.S. Bondarev, I.A. Gudim. *J. Magn. Magn. Mater.* **384**, 255 (2015).
- [9] A.V. Malakhovskii, A.L. Sukhachev, A.Yu. Strokova, I.A. Gudim. *Phys. Rev. B* **88**, 075 103 (2013).
- [10] A.V. Malakhovskii, U.V. Valiev, I.S. Edelman, A.E. Sokolov, I.Yu. Chesnokov, I.A. Gudim. *Opt. Mater.* **32**, 1017 (2010).
- [11] A.V. Malakhovskii, I.S. Edelman, A.L. Sukhachev, V.V. Markov, V.N. Voronov. *Opt. Mater.* **32**, 243 (2009).
- [12] А.В. Малаховский, В.А. Исаченко, А.Л. Сухачев, А.М. Поцелуйко, В.Н. Заблуда, Т.В. Зарубина, И.С. Эдельман. *ФТТ* **49**, 667 (2007).
- [13] L. Alyabyeva, V. Burkov, O. Lysenko, B. Mill. *Opt. Mater.* **34**, 803 (2012).
- [14] D. Shirotni, H. Sato, K. Yamanari, S. Kaizaki. *Dalton Trans.* **41**, 1057 (2012).
- [15] В.И. Бурков, О.А. Лысенко, Б.В. Милль. *Кристаллография* **55**, 983 (2010).
- [16] В.И. Бурков, А.В. Буташии, Е.В. Федотов, А.Ф. Константинова, И.А. Гудим. *Кристаллография* **50**, 1031 (2005).
- [17] В.И. Бурков, А.В. Егорышева, А.Я. Васильев, Ю.Ф. Каргин, В.М. Скориков. *Неорган. материалы* **38**, 1228 (2002).
- [18] L. Fluyt, I. Couwenberg, H. Lambaerts, K. Binnemans, C. Görrler-Walrand. *J. Chem. Phys.* **105**, 6117 (1996).
- [19] A.M. Kadomtseva, Yu.F. Popov, G.P. Vorob'ev, A.A. Mukhin, V.Yu. Ivanov, A.M. Kuz'menko, A.S. Prokhorov, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, I.A. Gudim. In: *Proc. of the XXI Int. Conf. „New in magnetism and magnetic materials“*. M. (2009). P. 316.
- [20] А.В. Малаховский, Е.В. Ерёмин, Д.А. Великанов, А.В. Карташев, А.Д. Васильев, И.А. Гудим. *ФТТ* **53**, 1929 (2011).
- [21] A.V. Malakhovskii, A.L. Sukhachev, A.A. Leont'ev, I.A. Gudim, A.S. Krylov, A.S. Aleksandrovsky. *J. Alloys Comp.* **529**, 38 (2012).
- [22] A.V. Malakhovskii, S.L. Gnatchenko, I.S. Kachur, V.G. Piryatinskaya, A.L. Sukhachev, V.L. Temerov. *J. Magn. Magn. Mater.* **375**, 153 (2015).
- [23] A.V. Malakhovskii, S.L. Gnatchenko, I.S. Kachur, V.G. Piryatinskaya, A.L. Sukhachev, I.A. Gudim. *J. Alloys Comp.* **542**, 157 (2012).
- [24] A.D. Balaev, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.L. Temerov, S.G. Ovchinnikov, S.A. Kharlamova. *J. Magn. Magn. Mater.* **258–259**, 532 (2003).
- [25] A.V. Malakhovskii, A.L. Sukhachev, A.D. Vasil'ev, A.A. Leont'ev, A.V. Kartashev, V.L. Temerov, I.A. Gudim. *Eur. Phys. J. B* **85**, 80 (2012).
- [26] J.H. Van Vleck, M.H. Hebb. *Phys. Rev.* **46**, 17 (1934).
- [27] R.D. Peacock. *Struct. Bonding* **22**, 83 (1975).
- [28] M.N. Popova, E.P. Chukalina, T.N. Stanislavchuk, B.Z. Malkin, A.R. Zakirov, E. Antic-Fidancev, E.A. Popova, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov. *Phys. Rev. B* **75**, 224 435 (2007).
- [29] W. Moffit, A. Moscovitz. *J. Chem. Phys.* **30**, 648 (1959).